

Internationale Patentanmeldung

Titel: Flachdichtungswerkstoff in Form einer verstärkten Verbundfolie (composite film)
Anmelder: Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG
Unser Zeichen: 91561 WO (BE/PE/BS)
Datum:

29. September 2004

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen unter Anwendungsbedingungen von bis zu 330°C thermisch stabilen Hochleistungs-Flachdichtungswerkstoff, der durch Verpressung von einer oder mehreren Faservliesen oder Faservliesmatten unter Druck und Temperatur zu einem so genannten composite film, d. h. zu einer (faser)verstärkten Folie unter Wärme und Druck konsolidiert wird.

10

Der Flachdichtungswerkstoff eignet sich zur Verwendung für hoch beanspruchte Dichtungen und insbesondere für Zylinderkopfdichtung. Der erzeugte composite film bzw. die (faser- und/oder binder-)verstärkte Folie weisen Schichtdicken von 0,01 mm bis 3 mm auf, welche in einem Arbeitsgang aus einer oder mehreren Vlieslagen realisiert werden können. Somit können mit diesen erfindungsgemäßen Werkstoffen erstmalig Minimal-

15

schichtdicken von 0,01 mm erzielt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Dichtungen, insbesondere Zylinderkopfdichtungen, die aus dem zuvor erwähnten neuartigen Flachdichtungswerkstoff, der gegebenenfalls auf ein flächiges Substrat aufgebracht sein kann, bestehen. Als Substrat kann ein Metallsubstrat oder ein

20

Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung dienen. In besonderen Ausführungsformen der Erfindung kann aber auch ein Gewebe, ein Gestrick, Papiere oder (keramische) Platten als Substrat dienen. Der Flachdichtungswerkstoff kann dann in einer weiteren Ausführungsform zwischen zwei Substraten, beispielsweise zwei Geweben angeordnet und unter Druck und erhöhter Temperatur konsolidiert worden sein. In einer weiteren

25

Ausführungsform können auch mehrere auf ein Substrat, beispielsweise ein Gewebe aufgebrachte Flachdichtungswerkstoffe, übereinander gestapelt und unter Druck und erhöhter Temperatur konsolidiert worden sein. Die Dichtung besteht dann aus einem Laminat mit Substraten und dazwischen gelagerten Flachdichtungswerkstoffen.

30

Im Stand der Technik dienen bei Dichtungen Beschichtungen oft nicht nur lediglich dazu, die beschichteten Materialien gegen Medieneinflüsse oder Ähnliches zu schützen, sondern auch dazu, die Abdichtungseigenschaften der Dichtung zu verbessern. Dazu muss eine hohe Anpassungsfähigkeit der Beschichtung an die abzudichtenden Gegenflächen geschaffen werden, um so Unebenheiten etc. auszugleichen. Weiterhin muss die Beschichtung gleichzeitig eine

35

gewisse Rückfederung aufweisen, um dynamische Bauteilschwingungen auszugleichen. Sofern sie

nicht durch Rückfederung des Dichtungswerkstoffes oder bei Metaldichtungen der Sickenelemente in der Dichtung ausreichend gegeben ist, kommt der Beschichtung eine entscheidende Abdichtungsfunktion zu.

- 5 Bei bestimmten Anforderungsprofilen sind zusätzlich gute Dauergleiteigenschaften der Beschichtung und ein geringes Setzverhalten unter Einfluss von Druck und Temperatur gefordert. Gute Dauergleiteigenschaften sind gekoppelt an dauerhaft beständige Oberflächen mit geringstem Verschleiß.
- 10 Ein Beispiel einer Dichtung, welche sowohl gute Dauergleiteigenschaften als auch hohe Anpassungsfähigkeit an die abzudichtenden Gegenflächen aufweisen sollte, ist die Zylinderkopfdichtung. Bislang werden Zylinderkopfdichtungen üblicherweise mit einer dünnen Beschichtung von einigen μm -Dicke versehen, welche die Anpassungsfähigkeit der Dichtung an Unebenheiten und Rauigkeiten der abzudichtenden Gegenflächen wie Motorblock und
- 15 Zylinderkopf verbessern sollen. Solche Beschichtungen sind üblicherweise Beschichtungen aus Kautschuk, welche bei Metaldichtungen auf das metallische Substrat aufgetragen werden und weisen üblicherweise eine Dicke von etwa 20 μm auf. Ein derartiger Aufbau, d. h., ein metallisches mit einer Fluorkautschukbeschichtung versehenes Substrat stellt den zurzeit üblichen Aufbau einer so genannten MLS (multi-layer-steel)-Zylinderkopfdichtung dar. Ein großer
- 20 Schwachpunkt von Fluorkautschukbeschichtungen ist dabei der hohe Reibungskoeffizient der Fluorkautschukbeschichtung zu den Dichtflächen, die relativ geringe Haftung der Beschichtung auf dem Stahlsubstrat, die relativ große Abhängigkeit der Standfestigkeit von der Betriebstemperatur und der Wärmestabilität und die damit einhergehende niedrige Verschleißbeständigkeit der Beschichtung.
- 25 DE 199 41 410 A1 beschreibt nun eine Beschichtung zum Aufbringen auf ein Metallsubstrat, welche wenigstens einen thermoplastischen Fluorkunststoff umfasst und deren Härte von der zum Aufbringen auf das Substrat bestimmten ersten Schicht in Richtung auf die vom Substrat abgelegene äußerste Beschichtungslage hin abnimmt. Der Härtegradient kann durch Zusatz von
- 30 Füll- oder Verstärkungsstoffen oder durch Zusatz wenigstens eines thermoplastischen Kunststoffes erreicht werden.

- Das in DE 199 41 410 A1 beschriebene Beschichtungsverfahren führt zu den im Handel erhältlichen Zylinderkopfdichtungen mit der Bezeichnung "Monomet®", die inzwischen für alle
- 35 Motortypen z. B. Open Deck, Closed Deck, Otto, Diesel, Aluminium, Grauguss angeboten werden. Die Zylinderkopfdichtung "Monomet®" aus Stahl oder Aluminium liefert insbesondere auch bei Motoren für extreme Anforderungen signifikant reduzierte Ölverbräuche, und zwar nicht

nur im Neuzustand. Die "Monomet®"-Zylinderkopfdichtung kann aber auch mit einer dauerhaften Mehrlagen-Kunststoff-Pulverbeschichtung versehen sein, die unter extremen Belastungen weitgehend ihre Eigenschaften beibehält. Mit dieser "multi-slide"(Pulver)-Beschichtung von insbesondere Zylinderkopfdichtungen sollen allerdings nunmehr Anwendungen möglich sein, die bisher dem Einsatz von dauerhaften Kunststoffbeschichtungen verschlossen waren. Sie verbindet die positiven Eigenschaften des PEEK-Polymers mit denen von PTFE. Der Werkstoff PEEK sorgt dabei für hohe Standfestigkeit, gute Verschleißbeständigkeit relativ hohe thermische Stabilität und niedrige Gleitreibung.

Zunächst wurde, wie gesagt, die "multi-slide"-Beschichtung für die Metall-Zylinderkopfdichtungen wie z. B. "Monomet®" entwickelt. Dies hat eine zentrale Bedeutung sowohl für die Abdichtfunktion als auch für die Laufeigenschaften des Motors. Bei dem "multi-slide"-Verfahren wird eine Mehrlagenbeschichtung aus unterschiedlichen Kunststoffen als Pulver aufgetragen und danach gesintert.

Insgesamt erreicht man aber mit dieser Technik eine minimale Gesamtschichtdicke der "multi-slide"-Beschichtung von ca. 60 µm. Die Anpassungsfähigkeit der "multi-slide"-Beschichtung wird durch einen hohen Anteil von PTFE oder PFA erreicht. Eine gute Haftung der Beschichtung zum Substrat wird durch einen hohen Anteil eines Hochtemperaturthermoplasten, wie z. B. PEEK erzielt.

Wünschenswert ist aber auch, wie dies bereits in der DE 199 41 410 A1 angesprochen ist, einen Übergang, d. h. einen Gradienten von einem hohen PEEK-Anteil zu einem hohen Fluorthermoplast-Anteil zu erzielen. Dies wird durch einen Mehrschichtaufbau von z. B. zehn Schichten ("multi-slide") erreicht. Bei einer Gesamtdicke der Beschichtung von ca. 60 µm bedeutet dies allerdings eine Einzelschichtdicke von ca. 6 µm.

Eine Faserverstärkung der zuvor beschriebenen "multi-slide"-Beschichtungen ist in der Praxis nicht vorstellbar, weil übliche Faserdurchmesser z. B. bei Carbonfasern im Bereich von 7 µm und bei Glasfasern im Bereich von zwischen 6 und 9 µm liegen. Organische Fasern sind in der Regel noch wesentlich dicker und liegen bei Durchmessern von 12 bis 25 µm. Die Einzelschichtdicke kann aber, wie bereits oben festgestellt wurde, nur 6 µm betragen. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass jede einzelne Schicht bei dem oben beschriebenen "multi-slide"-Verfahren einzeln "gesintert" oder konsolidiert wird. Das Aufschmelzen des PEEK-Pulvers bei 380 °C führt aber zu einer starken Beanspruchung des Polymers und teilweise schon zu einem Abbau.

Insgesamt ist die "multi-slide"-Beschichtung als Kombination der Werkstoffe PEEK mit PTFE sicherlich daher ein neuer Weg, um den zunehmenden Temperaturen und der höheren Leistungsdichte moderner Motoren zu begegnen. Um diesen erhöhten Anforderungen an den Dichtungswerkstoff wirklich gerecht zu werden und wirtschaftlich zu produzieren, benötigt man
5 aber ein Produkt, das bessere Eigenschaften und niedrigere Prozesskosten bringt als das "multi-slide" Verfahren.

Im Stand der Technik ist die Vliesstoffherstellung mit dem Nassverfahren in von der Papierherstellung abgeleiteten typischen Verfahrensweisen bekannt. In "Vliesstoffe", Viley-VCH,
10 Viley-VCH-Verlag Weinheim 2000 ab Seite 235 ff ist ein derartiges Verfahren beschrieben. Das Verfahren wird dabei so durchgeführt, dass die Fasern in Wasser dispergiert werden, dass dann eine kontinuierliche Vliesbildung auf einem Siebband durch Filtration erfolgt und anschließend eine Verfestigung, Trocknung und Aufrollung der gebildeten Vliesbahn vorgenommen wird.

Derartige Verfahren werden im Wesentlichen für die Papierherstellung wie z. B. bei Synthesefaserpapier, Teebeutelpapier, Luftfilterpapier oder auch bei Zigarettenumhüllungs-
15 papieren eingesetzt.

Das Verfahren des Standes der Technik wird somit nur für die Herstellung von Spezialpapieren
20 oder speziellen technischen Vliesstoffen als Endprodukt angewandt.

Aus EP 774 343 B1 sind weiterhin Formteile, insbesondere zur Verwendung als Fahrzeuginnenverkleidung bekannt, die aus Schmelzfasern und Verstärkungsfasern gebildet worden sind. In EP 774 343 B1 wird ein Formteil offenbart, das aus einer Kernschicht und einer
25 Art Deckschicht besteht, wobei die Kernschicht aus Schmelzfasern und Verstärkungsfasern in einem entsprechenden Presswerkzeug unter Zufuhr von Wärme und Druck gebildet worden ist. Die Schmelzfasern können aus Ethylen, Polyethylen, Polyamid, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polyamid oder einem anderen thermoplastischen Material oder Kombination dieser Materialien gebildet sein. Die Verstärkungsfasern können Kunststoff, Natur-, Glas-, Metallfasern
30 oder eine Kombination dieser Fasern sein. Das in der EP 774 343 B1 offenbarte Formteil ist jedoch nur für Fahrzeuginnenverkleidungen, z. B. als Seitenverkleidungen, Hutablagen oder dergleichen geeignet und besitzt ungenügende Eigenschaften in Bezug auf die Dichte und Festigkeit und ist somit in der Anwendbarkeit auf die vorgenannten Anwendungen beschränkt.

Die DE 41 16 800 A1 beschreibt ein Hochtemperatur-Verfahren zur Herstellung von flächigen Verbundwerkstoffen mit Thermoplastmatrix, wobei die Verstärkungsfasern-Gebilde und die
35

Thermoplasten einer Presse zugeführt werden, in dieser Presse die Temperatur der Materialien erhöht und das Verstärkungsfaser-Gebilde bei kurzer Verweilzeit mit genau definierter Maximalverweilzeit der einzelnen Volumenelemente unter Anwendung von Druck und hoher Temperatur imprägniert wird, wobei man auf einem außergewöhnlich hohen Temperaturniveau
5 arbeitet, das ansonsten erfahrungsgemäß zu Schädigungen des Thermoplasten selbst oder der Schichten an der Oberfläche der Verstärkungsfasern oder durch Abbau des Thermoplasten in der Grenzschicht zur Faser unter dem Einfluss der Schichten führt.

In der DE 101 14 554 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastisch verformbaren, faserverstärkten Halbzeugs auf Basis von Polyetherimiden beschrieben. Die Erfindung betrifft ein
10 kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von thermoplastisch verformbarem Halbzeug aus einem Polyetherimid und Verstärkungsfasern. Es umfasst folgende Schritte:

- A. PEI-Fasern und Verstärkungsfasern werden trocken zu einem Mischvlies vermischt,
- B. das Mischvlies wird durch Nadeln verfestigt,
- 15 C. das verfestigte Mischvlies wird erwärmt und
- D. zum Halbzeug verpresst.

Die DE 101 28 346 A1 beschreibt eine Flachdichtung und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, wobei die Flachdichtung aus mindestens einer Vliesstoffschicht besteht, die aus einem
20 Flächengebilde aus asbestfreien Fasern oder Fasergemischen besteht und mit einem Polymer imprägniert ist, wobei das Dichtelement wenigstens aus einem mit Polytetrafluorethylen imprägnierten Vliesstoff besteht.

Die DE 44 19 007 C2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer imprägnierten Flachdichtung aus einem faserartigen Prepreg, bei dem man ein in sich verfestigtes Faserflächengebilde mit
25 vorvernetzbar Lösungen, Dispersionen oder Suspensionen einer reaktiven Polymermischung trinkt, anschließend deren Vorvernetzung durch Trocknung bei erhöhter Temperatur einleitet und zuletzt die Polymeren in der oder den entstandenen Prepreg-Dichtungsbahn(en) unter Druck und erhöhter Temperatur, gegebenenfalls zusammen mit einer metallischen Verstärkung, endvernetzt,
30 dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens einen mit Bindemittel verfestigten, aus asbestfreien Fasern organischen oder anorganischen Ursprungs bestehenden Vliesstoff als Bahn mit der vorvernetzbar Polymerenmischung trinkt, die getränkte(n) Faservliesstoffbahn(en) danach durch zwei Abquetschwalzen laufen lässt, anschließend in einem Trockenofen die Lösungs-, Dispersions- oder Suspensionsmittel bis zur Trocknung und Vorvernetzung der
35 Polymerenmischung entfernt, sodann die entstandenen Vliesstoff-Prepreg-Bahnen in gewünschter Anzahl unter Druck und einer Wärmeeinwirkung, die ausreicht, um die Endvernetzung der Polymeren zu bewirken, miteinander zum Dichtungsmaterial laminiert und verklebt, woran sich

das Ausstanzen der fertigen Dichtung anschließt.

- Schließlich beschreibt die DE 32 32 255 A1 ein asbestfreies, d. h. unter Verwendung von Asbestersatzstoffen hergestelltes Weichstoffflachdichtungsmaterial, insbesondere für die Herstellung von hoch beanspruchbaren Flachdichtungen. Es besteht aus einem Faservlies mit mindestens drei verschiedenen Faserarten sowie Füllstoffen und Bindemitteln. Das Faservlies enthält insgesamt 15 bis 60 % Faseranteil mit 5 bis 40 % organischer Synthesefaser, 5 bis 25 % Naturfaser und 35 bis 90 % Mineral- oder Metallfaser sowie 3 bis 15 % Bindemittel und 30 bis 70 % mineralischem Füllstoff. Die Kombination der verschiedenen Faserarten und Füllstoffe mit ihren unterschiedlichen Eigenschaften ergibt insgesamt ein Material, dessen technologische Eigenschaften zusammengefasst denen von Asbestmaterialien entsprechen. Durch die Verwendung der Faserarten und Füllstoffe mit den erfindungsgemäßen Mengenverhältnissen wird die leichte Herstellbarkeit von Faservliesen mit gewünschter Porosität, Verdichtung und Kompressibilität ermöglicht. Aus den Faservliesen lassen sich so imprägnierte, hoch belastbare und asbestfreie Flachdichtungen für insbesondere den Einsatz in Verbrennungskraftmaschinen herstellen. Die in DE 32 32 255 A1 eingesetzten Binder-Kautschuk-Systeme sind allerdings nur bis zu maximalen Anwendungsbedingungen von 200°C thermisch stabil, was einen großen Nachteil bedeutet.
- Daher ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen bei Anwendungsbedingungen von bis zu 330°C thermisch stabilen Hochleistungs-Flachdichtungswerkstoff mit hoher Festigkeit, guten Dämpfungseigenschaften, besten Gleit- und Verschleißseigenschaften und einstellbarer Dichte bereitzustellen, welcher für Dichtungsanwendungen und insbesondere Zylinderkopfdichtungsanwendungen geeignet ist.
- Die obige Aufgabe wird durch den unter Anwendungsbedingungen von bis zu 330°C thermisch stabilen Hochleistungs-Flachdichtungswerkstoff in Form einer faser- und/oder binderverstärkten Verbundfolie (composite film) gelöst. Die erfindungsgemäße Verbundfolie weist eine Gesamtschichtdicke von 0,01 mm bis 3 mm auf und ist herstellbar durch Verpressung von wenigstens einem oder mehreren Faservliesen unter Druck und Temperatur.

Die Faservliese enthalten die folgenden Komponenten:

- 5 (a) mindestens eine erste Faser aus einem Thermoplasten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyetheretherketon (PEEK), Poly-p-phenylensulfid (PPS), Polyetherimid (PEI), Polyetheramid (PEA), Polyamid (PA), Polysulfon (PSU), Polyvinylethersulfon (PPSU), Polyethersulfon (PES), Polyaryletherketon (PAEK), Polyetherketon (PEK), Polyoxymethylen (POM) und Gemischen davon, als Schmelzfaser, in einem Gewichtsanteil von 30 bis 10 97 %, bezogen auf die gesamte Formulierung des Faservlieses,
- 15 (b) gegebenenfalls mindesten eine zweite Verstärkungsfaser, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Glasfasern, Aramidfasern, Carbonfasern, Keramikfasern, oxidierten Polyphenylensulfid-(PPSO₂)-Fasern, Metallfasern, Polyimidfasern, Polybenzimidazolfasern, Polybenzoxazolfasern und Naturfasern und Gemischen davon, dessen Temperaturstabilität größer ist als die der Schmelzfaser, mit einem Gewichtsanteil von 3 bis 67 %, bezogen auf die gesamte Formulierung des Faservlieses, mit der Maßgabe, dass die mittlere Faserlängenverteilung der Schmelzfaser kleiner ist als die der Verstärkungsfasern
- 20 (c) bis zu 60 Gewichtsprozent, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, eines Binders, bezogen auf die gesamte Formulierung des Faservlieses, wobei die Komponenten (a), (b) und (c) jeweils 100 Gew.-% ergeben.

25 Weiterhin können die Faservliese zusätzlich zu den 100 Gew.-% der Komponenten (a), (b) und (c) 0,1 bis 80 Gew.-Teile von üblichen Additiven und Zuschlagsstoffen enthalten.

Die Additive (d) können in Form von Pulvern oder Fasern oder Fibrillen vorliegen. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden Zusätze in Form von Fibrillen eingesetzt.

30 Erstmals ist es erfindungsgemäß möglich, langfaserverstärkte Folien (composite films) oder diese als Beschichtungen auf Substraten für die Anwendung als Flachdichtung, insbesondere als Zylinderkopfdichtung in einem Arbeitsgang in Schichtdicken von 0,01 mm bis 3 mm aus wenigstens einer Vlieslage zu realisieren.

35 Der erfindungsgemäße Flachdichtungswerkstoff in Form einer faser- und/oder binderverstärkten Folie ist herstellbar durch Verpressung von wenigstens einer Faservliesmatte unter Druck und erhöhter Temperatur. Der Verpressungsvorgang kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich

erfolgen. Die Verpressung kann erfindungsgemäß unter einem Druck von 0,05 bis 15 N/mm², einer Temperatur von bis zu 450 °C, d. h. einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt oder dem Erweichungspunkt der Schmelzfaser liegt, erfolgen. Die Verpressungszeiten liegen bei 0,1 bis 15 Minuten.

5

Erfindungsgemäß kann somit erstmalig durch den Einsatz von hoch präzisen Ausgangsvliesen, insbesondere aus PEEK oder PPS mit Carbonfaser oder Glasfaser oder organischen Hochleistungsfasern und zusätzlichen additiven Fasern in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen, Verstärkungsfaseranteilen und Faserlängen von mindestens 0,1-30 mm eine

10

faserverstärkte Folie mit einer Minimaldicke von 0,01 mm hergestellt werden. Die Konsolidierung der Vliese kann dabei in einer Ausführungsform direkt auch auf einem Substrat, insbesondere einem Stahlsubstrat oder einem Substrat aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, erfolgen.

15

Als weitere bevorzugte Substrate können Gewebe, Gestricke, Papiere oder keramische Platten dienen. In einer Ausführungsform der Erfindung wird das Faservlies auf einem Gewebe konsolidiert bzw. zwischen zwei Gewebe eingebracht und konsolidiert. Dabei handelt es sich um ein Verfahren, wodurch Vliese direkt auf das Substrat aufgebracht werden und z. B. in Taktpressen oder Doppelstahlbandpressen verpresst und der erfindungsgemäße Flachdichtungswerkstoff hergestellt wird. Die beheizten Pressen ermöglichen eine sowohl kontinuierliche als auch diskontinuierliche Herstellungsweise von Flachdichtungswerkstoffen oder

20

Einzeldichtungen. Die Faservliesmatten aus den jeweiligen Werkstoffen können nacheinander auf das Substrat aufgebracht und konsolidiert werden. Somit ist es möglich, unterschiedliche Materialien miteinander zu kombinieren und auf diese Weise einen Gradientenwerkstoff herzustellen.

25

Weiterhin ist es in einer besonderen Ausführungsform möglich, wie schon oben beschrieben wurde, die faser- und/oder binderverstärkte Verbundfolie zwischen zwei Gewebesubstrate einzubringen. Falls nun mehrere auf ein Gewebesubstrat aufgebrachte Verbundfolien übereinander unter Wärme und Druck konsolidiert werden, so erhält man einen Flachdichtungsverbundwerkstoff mit mehreren zwischengelagerten Substraten bzw. Verbundfolien.

30

Erfindungsgemäß wird der Flachdichtungswerkstoff durch Verpressung von mindestens einer oder mehrerer, auch aus unterschiedlichen Materialien bestehenden, Faservliesmatten in einem beheizten Werkzeug unter Druck, insbesondere unter einem Druck von 0,05 bis 15 N/mm² hergestellt. Die Faservliesmatten enthalten mindestens eine erste Faser aus einem

35

Hochleistungsthermoplasten oder einer metallischen Faser als Schmelzfaser mit einem Gewichtsanteil von 30 bis 90 % und mindestens einer zweiten Verstärkungsfaser aus einem Hochleistungswerkstoff, dessen Temperaturstabilität größer ist als die der Schmelzfaser, mit

einem Gewichtsanteil von 10 bis 70 %, sowie 0 bis 60 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Binders, wobei die Anteile der gesamten Formulierung der Faservliesmatte gewichtsbezogen sind, mit der Maßgabe, dass die Faserlänge der Schmelzfaser in der mittleren Häufigkeitsverteilung kleiner sind als die der Verstärkungsfasern.

5

Dadurch, dass die mittlere Verteilung der Faserlänge der Schmelzfaser kleiner ist als diejenige der Verstärkungsfasern, wird eine homogene Vermischung der beiden Faserarten erreicht, sodass dann beim späteren Weiterverarbeiten des Halbzeuges eine einheitliche homogene Verteilung der Verstärkungsfasern in dem Faserverbundwerkstoff erfolgt. Die Faserausrichtung der Fasern in der

10

Es ist deshalb beim erfindungsgemäßen Flachdichtungswerkstoff bevorzugt, wenn die Schmelzfaser 0,1 mm bis 30 mm, bevorzugt 2 mm bis 6 mm und ganz besonders bevorzugt 1,5 mm bis 3 mm lang ist. Die Verstärkungsfasern aus dem Hochleistungswerkstoff kann ebenfalls

15

eine Länge von 0,1 mm bis 30 mm besitzen, ist aber, wie durch Patentanspruch 1 definiert wird, jeweils in ihrer mittleren Faserverteilung immer größer wie die Schmelzfaser. Geeignete Faserlängen für die Verstärkungsfasern sind 0,1 mm bis 18 mm, besonders bevorzugt 3 mm bis 12 mm.

20

Aus stofflicher Sicht umfasst die Erfindung im Bezug auf die Schmelzfaser (a) alle im Stand der Technik bekannten Fasern, die aus einem Hochleistungsthermoplasten herstellbar sind. Beispiele für derartige Fasern sind Fasern aus Polyetheretherketon (PEEK), Poly-p-phenylensulfid (PPS), Polyetherimid (PEI), Polyetheramid (PEA), Polyamid(PA), Polysulfon (PSU), Polyvinylethersulfon (PPSU), Polyethersulfon (PES), Polyaryletherketon (PAEK), Polyetherketon (PEK),

25

Polyoxymethylen (POM) und Mischungen hiervon. Natürlich sind prinzipiell aber auch metallische Fasern, z. B. aus Zink, Blei, Bismut, oder deren Legierungen als Schmelzfaser einsetzbar. Voraussetzung ist nur, dass der Schmelz- oder Erweichungspunkt der Metallfasern unter 450°C liegt.

30

Bei den Verstärkungsfasern (b) können solche eingesetzt werden, die aus Hochleistungswerkstoffen herstellbar sind. Beispiele hierfür sind Fasern aus Polybenzoxazol (PBO), Polyimid (PI), Polybenzimidazol (PBI), oxidierte Polyphenylensulfid (PPSO₂)-Fasern, Metallfasern, Glasfasern, Aramidfasern, Carbonfasern, Keramikfasern, Naturfasern und/oder Mischungen hiervon.

35

Wie vorstehend bereits erläutert wurde, ist die erfindungsgemäß verwendete Faservliesmatte so aufgebaut, dass die einzelnen Fasern mit Hilfe eines Bindemittels untereinander fixiert sind. Die Fasern selbst sind dabei noch so vorhanden, wie sie eingesetzt worden sind und nur durch das

Bindemittel miteinander verbunden. Dieser Aufbau der Faservliesmatte ist wichtig, da für den später herzustellenden Verbundwerkstoff ein Aufspreizen der Verstärkungsfasern und/oder eine inhomogene Mischung vermieden werden muss.

- 5 Bei den Bindemitteln (c) können gemäß der vorliegenden Erfindung solche eingesetzt werden auf Basis von Polyvinylalkohol (PVA), Polyvinylacetat (PVAC), Ethylenvinylacetat (EVA), Glyacrylat, Polyurethan (PUR), Polyamid, Harzen, aus der Gruppe aus Melaminharz oder Phenolharz, Polyolefinen wie Polyethylen (PE), Polypropylen (PP) und Copolymeren hiervon.
- 10 Unter Aramidfasern werden im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung solche nach DIN 60 001 Teil 3 (1988) verstanden, d. h. Chemiefasern aus synthetischen Polymeren mit aromatischen Kettengliedern, die zu mindestens 85% Massenanteil direkt durch Aramidgruppen zu linearen Makromolekülen verbunden sind und bei denen bis zu 50% der Amidbindungen durch Imidbindungen ersetzt sein können (vgl. Chemiefasern/Textilindustrie, Vol. 39/91, Dezember
- 15 1989, 1263, 1264).

- Der Binder (c) kann eine Dispersion sein und faserartigen, folienartigen, fibrillenartigen oder fibridentartigen Charakter aufweisen. Dabei werden unter Fibridenten kurze hochaufgesplittete, nicht spinnfähige Fasern mit sehr großen Oberflächen verstanden. Einsetzbar sind sie z. B. aus
- 20 Polyolefinen (PP, PE-HD) und können als Bindefasern z. B. zum Phenolharzersatz dienen (bzgl. der Definition der Fibridenten verweisen wir auf P. Steinau CTI 40/92 (1990) T 152/53; S. Oberhoffner, Technische Textilien 39 (1996) 57/58).

- Die erfindungsgemäß verwendete Faservliesmatte kann selbstverständlich auch noch Additive (d) enthalten. Solche Additive können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der Faservliesmatte und somit auch nachfolgend des mit der Faservliesmatte hergestellten Faserverbundwerkstoffes zu beeinflussen. Gemäß der vorliegenden Erfindung können deshalb Additive eingesetzt werden, die Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit, Reibungsverhalten, Temperaturbeständigkeit, Schlagzähigkeit, Festigkeit oder die Abrasionsbeständigkeit
- 30 beeinflussen. Derartige Additive können ebenfalls z. B. in Form von Fasern, Fibrillen, Fibridenten, Folien oder Pulpen eingesetzt werden. Die Additive können sowohl metallische oder keramische wie auch organische Pulver sein.

- Wesentlich ist nun, dass die erfindungsgemäß eingesetzte Faservliesmatte ein sehr geringes
- 35 Flächengewicht besitzt. Darüber hinaus kennzeichnend ist die hohe Gleichmäßigkeit des Flächengebildes in Längs- und Querrichtung hinsichtlich der Dicke und Faserverteilung. Die Faservliesmatte kann je nach eingesetzten Verstärkungsfasern und Schmelzfasern und dessen

Gewichtsanteile ein Flächengewicht von 8 bis 400 g/m², bevorzugt 50 bis 100 g/m² und eine Dichte von 30 bis 500 kg/m³ für organische Faserstoffe, bevorzugt 100 bis 200 kg/m³ aufweisen. Für die Verwendung von metallischen Fasern kann die zuvor genannte Raumdichte weit überschritten werden. Die verwendete Faservliesmatte (als Vorprodukt zum composite film) ist
5 bevorzugt 0,1 mm bis 30 mm, besonders bevorzugt 0,15 mm bis 1 mm dick. Die geringe Flächenmasse in großer Homogenität ermöglicht, dass beim späteren Verpressungsvorgang sehr dünne, auch langfaserverstärkte Folien (composite films) hergestellt werden können.

Die für die Herstellung der Flachdichtungswerkstoffe eingesetzte Faservliesmatte kann weiterhin
10 so aufgebaut sein, dass auf mindestens einer Außenseite der Faservliesmatte ein flächiges Substrat aufgebracht ist. Die Faservliesmatte bildet dann damit eine Funktionsschicht im weiteren Verarbeitungsgang, d. h., wenn das Halbzeug zu einem Endprodukt verarbeitet wird, diese Funktionsschicht bestimmte Funktionen, wie eine Leitfähigkeit oder auch eine spezielle Klebefunktion, übernimmt. Das flächige Substrat kann dabei in Form eines Metallsubstrates,
15 Gewebes, Geleges, Papiers oder Vlieses ausgebildet sein.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Faservliesmatte, wie sie vorstehend beschrieben ist. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, dass die Schmelzfaser, um die Verstärkungsfasern in einem Dispergiermittel, bevorzugt Wasser, dispergiert werden, und dass
20 dann eine kontinuierliche Vliesbildung auf einem Siebband durch Filtration erfolgt und anschließend eine Verfestigung und Trocknung des Vlieses erfolgt. Das Bindemittel kann dabei während des Dispergierschrittes und/oder während der Vliesbildung zugesetzt werden.

Gleichfalls ist es möglich, die Additive während des Dispergierschrittes oder während der
25 Vliesbildung zuzusetzen.

Erfindungsgemäß ist es möglich, einen Flachdichtungswerkstoff zu erzielen, dessen Dichte und Dicke sowohl durch die Dichte und Dicke, als auch durch die Rezeptur der eingesetzten Vliese als auch durch die Verpressungs- (Konsolidierungs-) Parameter gesteuert werden kann. Dadurch ist
30 es nun möglich, Faserverbundwerkstoffe mit einer Dichte herzustellen, die zwischen 0,25 und 6 g/cm³ liegt. Die Dicke der erfindungsgemäß hergestellten faserverstärkten Folie liegt im Bereich zwischen 0,01 bis 3 mm. Durch die Auswahl der Vliesbildung, durch geeignete Wahl der Verfahrensparameter kann ein gradiertes Vlies erzeugt werden, d. h., es können Übergänge von hohem Anteil an z. B. PEEK zu einem hohen Anteil an Verstärkungsfasern, sowohl in einem
35 Einschicht- als auch in einem Mehrschichtaufbau erzielt werden. Somit ist ein kontinuierlicher Konzentrationswechsel von hoch haftfähigem reinem PEEK zu einem optimal faserverstärkten (langfaserverstärkten) Thermoplastcompound möglich.

Ein Konzentrationsgefälle von z. B. PEEK oder PTFE kann auch durch ein einfaches Übereinanderlegen von Vlieslagen mit unterschiedlicher Konzentration der verschiedenen Mischungskomponenten erzeugt werden. Dabei hilft die faserige Oberfläche und Struktur der einzelnen Vlieslagen eine innige Verbindung (Verzahnung) zwischen den konsolidierten Schichten zu gewährleisten; eine Schichtentrennung (Delamination) kann dadurch vermieden werden. Dies führt darüber hinaus zu einer wesentlich verringerten Kriechneigung zwischen den Schichten und damit zu einer höheren Standfestigkeit.

Durch die Auswahl der verschiedenen Vliese mit unterschiedlichen Werkstoffen, wie z. B. PEEK oder PTFE etc. kann ein Faserverbundwerkstoff mit gezielter Inhomogenität im Querschnitt, d. h. ein Gradientenwerkstoff hergestellt werden, der dann ebenso in der fertigen Dichtung vorliegt.

Durch die freie Wählbarkeit und der in engen Grenzen reproduzierbaren Flächenmasse der Ausgangsvliese können im konsolidierten Zustand Schichtstärken von minimal ca. 0,01 mm in einem Arbeitsgang aus einer Vlieslage realisiert werden; höhere Schichtstärken sind durch höheres Flächengewicht der Einzevlieslage oder durch mehrfaches Übereinanderlegen der Einzevlieslagen nahezu unbegrenzt erreichbar.

Dabei erfolgt die Konsolidierung in einem Schritt; mehrfache thermische Belastung des Hochtemperatur-Polymers wird dabei vermieden.

Die Langfaserverstärkung führt zu einem einstellbaren und genau definierbaren E-Modul, zur Optimierung von Festigkeit, Dämpfung, Verschleißverhalten, Reibungskoeffizient, Anpassungsvermögen, Elastizität, Kriech- und Fließeigenschaften des Metall-Kunststoffverbundes und damit des composite-films.

Darüber hinaus werden die o. a. Eigenschaften ebenfalls über die Art der Additive beeinflusst. Additive im Sinne der Erfindung sind dabei sowohl Bindersysteme als auch weitere Faser-, Pulver- oder nanoskalige Zuschlagstoffe unter anderem auch aus der Gruppe der traditionellen Gleitmittel und Gleitlagerwerkstoffe.

Additive können weiterhin auch Microspheres (Mikrohohlkugeln) sein, die zu einer gezielter Einstellung der Dichte und damit der Kompressibilität führen können (vgl. Anspruch 7). Die Mikrohohlkugeln sind insbesondere anorganische Mikrohohlkugeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 10 bis 300 µm und einer Druckfestigkeit von 3,5 bis 70 MPa, insbesondere einer Druckfestigkeit von etwa 40 MPa.

Erfindungsgemäß können die angeführten Additive zusätzlich in einem separaten Arbeitsgang z. B. Sprühen, Tiefdruck, Siebdruck, und damit örtlich begrenzt auf den Composite film aufgebracht werden. Durch Konsolidierungsparameter und Rezeptur ist die Porosität und damit die Dichte und Kompressibilität des Endproduktes (composite film) steuer- und reproduzierbar.

5 Auch dies beeinflusst insbesondere Eigenschaften wie die Anpassungsfähigkeit des gesamten Systems. Die Konsolidierung kann dabei in einem kontinuierlichen Prozess zu homogenen Dichten oder durch strukturierte Pressflächen zu beliebigen topografischen Oberflächen und damit zu örtlich unterschiedlicher Dichte (und damit Kompressibilität) führen.

10 Die Erfindung betrifft daher auch eine Dichtung, die aus dem oben beschriebenen Flachdichtungswerkstoff hergestellt ist und in einer besonderen Ausführungsform auf ein flächiges Substrat, insbesondere ein Stahlsubstrat, aufgebracht ist. Die erfindungsgemäße Dichtung kann eine örtlich unterschiedliche Dicke bzw. eine örtlich unterschiedliche topografische Oberfläche, d. h. eine Dicke aufweisen. Sie weist somit eine örtlich unterschiedliche Dichte und damit eine
15 örtliche unterschiedliche Elastizität und Plastizität auf. Diese unterschiedliche Elastizität und Plastizität kann zum einen durch Auswahl der verschiedenen Vliesmatten, aus denen der Dichtungswerkstoff hergestellt ist, aber auch durch partielle sektorale, d. h. örtlich unterschiedliche Pressung erzielt werden (vgl. dazu weiter unten Fig.6 bis Fig. 9).

20 Wie bereits zuvor ausgeführt wurde, kann eine unterschiedliche Elastizität und Plastizität durch unterschiedliche Faser- und Füllstoffgehalte innerhalb der Dichtflächen eingestellt werden. Diese unterschiedliche Elastizität und Plastizität kann in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung über die Dichtfläche verteilt sein und durch mosaikartigen Zusammenbau von Werkstoffen unterschiedlicher Plastizität und Elastizität erreicht werden (vgl. weiter unten Fig. 4
25 bis Fig. 7 sowie Fig. 10 und Fig. 11).

Die erfindungsgemäße Dichtung kann ebenfalls in einer anderen Ausführungsform eingelegte Elastomerteile, keramische Werkstoffe sowie auch metallische Werkstoffe enthalten. Es handelt sich dabei um Sickenringe, aufgelegte oder eingelegte Blechringe, ungesickte Blechringe, um
30 gesinterte oder ungesinterte Metallringe oder um gebördelte oder ungebördelte Einfassungen.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung ist es möglich, dass die lokal eingestellte unterschiedliche Elastizität und Plastizität, die durch örtlich unterschiedliche Verpressungsdrücke erreicht wird, nicht durch scharfe Übergänge, sondern durch weiche Übergänge gekennzeichnet
35 ist (vgl. Ansprüche 15 bis 18).

In einer anderen Ausführungsform kann die Dichtung eine durch Formpressen erzeugte

Dichtungsgeometrie aufweisen. Dabei kann die Dichtung jede bekannte Dichtungsgeometrie aufweisen, wie sie heute beispielsweise schon für Elastomerdichtungen, für Metallsickendichtungen oder für trägerlose Dichtungen verwendet wird (vgl. Figuren 10-15).

- 5 In einer weiteren Ausführungsform kann die durch Formpressen erzeugte Dichtungsgeometrie ein Kammprofil aufweisen. Dabei ist die Dichtung in einem Bereich durch in Reihen hintereinander angeordneter Dichtflächen ausgeführt. Die Dichtflächen bilden dabei im Schnitt eine kammartige Struktur. Verschiedene Ausführungen derartiger Kammprofile sind beispielsweise in den Figuren 13 bis 15 dargestellt.

10

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen und Figuren näher beschrieben, ohne sie darauf einzuschränken.

- 15 Figur 1 zeigt einen Querschnitt eines erfindungsgemäßen konsolidierten Präzisionsvlieses mit PEEK als Schmelzfaser, konsolidiert auf Stahlblech mit einer nahezu optimalen Dichte und nahezu keiner Porosität.

- 20 Figur 2 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-(REM)-Aufnahme eines Bruchbildes einer erfindungsgemäßen konsolidierten Vliesmatte mit PPS als Schmelzfaser und Carbonfaser als Verstärkung mit einer relativ hohen Porosität und einer Dichte von $1,23 \text{ g/cm}^3$.

Figur 3 zeigt eine Draufsicht auf eine erfindungsgemäße Zylinderkopfdichtung, die aus dem Flachdichtungswerkstoff nach der Erfindung geformt ist.

- 25 Figuren 4 bis 7 und 10 bis 11 zeigen Schnittansichten von verschiedenen Ausführungsformen von erfindungsgemäßen Dichtungen, bei denen durch mosaikartigen Zusammenbau von Werkstoffen eine unterschiedliche Elastizität und Plastizität erreicht wird.

- 30 Figuren 8 und 9 zeigen eine Seitenansicht einer erfindungsgemäßen Dichtung, bei der die unterschiedlichen Elastizitäten und Plastizitäten durch topografisch gestaltete Pressplatten oder partielle, sektorale Pressungen erreicht werden.

Figuren 11 bis 15 zeigen Schnittansichten der erfindungsgemäßen Dichtung mit unterschiedlichen Ausprägungen für Formpressungen.

35

Figur 16 zeigt eine Aufsicht auf eine HD-Variante (high-density-Variante) (100% Dichte $\approx 1,4$

g/cm³) von Beispiel 3 (erfindungsgemäß) (75 Gew.-% PEEK, 20 Gew.-% Polyaramidfaser, 5 Gew.-% Binder) in der Aufsicht (40-fach, Lichtmikroskop).

5 Figur 17 zeigt eine Aufsicht auf den erfindungsgemäßen Flachdichtungswerkstoff in der LD-Variante (low-density-Variante) (ca. 65% Dichte, d. h. 0,9 g/cm³) von Beispiel 3 (erfindungsgemäß) (75 Gew.-% PEEK, 20 Gew.-% Polyaramidfaser, 5 Gew.-% Binder) in der Aufsicht (40-fach, Lichtmikroskop).

10 Figur 18 zeigt Verformungskurven bei 250°C und einer Stegbreite von 0,85 mm von composite films gemäß der Erfindung auf Stahlblech beschichtet und deren Abhängigkeit von der Materialdichte am Beispiel der Zusammensetzung von Beispiel 3, jeweils der HD-Version und der LD-Version.

15 Figur 19 zeigt exemplarisch die Beeinflussung der Leckagerate durch Dichtevariation bei Beispiel 3 gemäß der Erfindung in der LD-Version (0,9 g/cm³) sowie in der HD-Version (1,4 g/cm³).

20 Das erfindungsgemäße Dichtungsmaterial mit der einzigartigen Dichtungsstruktur und den einzigartigen Eigenschaften wird üblicherweise durch eine Vliesstoffherstellung mit einem Nassverfahren in den von der Papierherstellung abgeleiteten typischen Verfahrensweisen hergestellt. Aus den Faservliesmatten wird dann unter Anwendung von Druck und Temperatur ein Dichtungswerkstoff hergestellt, der dann zur endgültigen Dichtung, insbesondere zu einer Zylinderkopfdichtung, weiterverarbeitet wird.

25 Figur 1 zeigt einen Querschliff eines erfindungsgemäßen konsolidierten Präzisionsvlieses mit PEEK als Schmelzfaser, konsolidiert auf Stahlblech mit einer nahezu optimalen Dichte und nahezu keiner Porosität. Das Bezugszeichen 2 bezeichnet die Grenzfläche zu einem Stahlsubstrat. Auf dem Stahlsubstrat ist ein Hochleistungsthermoplast 4 aufgebracht. In dem Hochleistungsthermoplasten 4 sind Additive 6 eingebracht. In dem Hochleistungsthermoplasten 4 sind ebenfalls Carbonfasern 8 eingebracht. Am unteren Rand des Schnittbildes ist noch ein
30 Einbettungsmittel 10 zu erkennen.

35 Figur 2 zeigt eine Raster-Elektronenmikroskop-(REM)-Aufnahme eines Querschliffs einer erfindungsgemäßen konsolidierten Vliesmatte mit PPSO₂ als Schmelzfaser und Carbonfaser als Verstärkungsfaser. Die Vliesmatte zeigt eine relativ hohe Porosität und eine Dichte von 1,23 g/cm³. In der Aufnahme sind die Poren mit dem Bezugszeichen 12 gekennzeichnet. Die E-Glas Verstärkungsfasern sind bei 14 zu erkennen und in den Hochleistungsthermoplasten 16

eingebettet.

In Figur 3 wird beispielsweise eine typische erfindungsgemäße Zylinderkopfdichtung in Draufsicht gezeigt, die aus dem Flachdichtungswerkstoff nach der Erfindung geformt ist. Das
5 Bezugszeichen 18 gibt dabei eine Zone mit höherer Dichte und höherer Federsteifigkeit und geringer Kompressibilität an. Die Zone, die mit Bezugszeichen 26 bezeichnet ist, weist eine niedrigere Dichte als die der Zone 18, niedrigere Federsteifigkeit und höhere Kompressibilität und höhere Rückfederung auf.

10 Die Zonen 20, 22 und 24 in Fig. 3 weisen eine mittlere Dichte und mittlere Federsteifigkeit auf, mittlere Kompressibilität und mittlere Rückfederung auf.

In den Figuren 4 bis 7 bezeichnen Bezugszeichen 30, 32 und 34 unterschiedliche Bereiche der erfindungsgemäßen Dichtung, die durch den mosaikartigen Zusammenbau der jeweiligen
15 Werkstoffe 30, 32 und 34 erreicht wird.

In Figur 4 ist ein Schichtaufbau einer Dichtung auf einem Substrat 34 dargestellt. Auf dem Substrat 34 sind Lagen 30, 32 mit verschiedenen Dichten, Elastizitätsmodulen und Rückfederungseigenschaften dargestellt. Dabei ist auf dem durchgehenden Substrat 34 eine
20 Anzahl von jeweils mosaikartig zusammengesetzten Schichten übereinander gelegt. Damit kann ein beliebig gestalteter Aufbau einer Dichtung erhalten werden. Die Dichtung der vorliegenden Erfindung ist dabei nicht auf eine Substratlage 34 angewiesen. Die Dichtung der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls nicht auf eine bestimmte Anzahl von verschiedenen Lagen 30, 32 beschränkt. Hier und im Folgenden sei angenommen, dass die Lage 30 eine Lage mit hoher
25 Dichte, und dass die Lage 32 eine Lage mit geringerer Dichte ist. Die Darstellung in Figur 4 zeigt das Verschachtelungsprinzip in Mosaikform, vor der Konsolidierung der Vliese. In Figur 4 ist das Mosaik sowohl in der Aufsicht (nicht gezeigt) als auch in der Schnittansicht deutlich zu erkennen.

In Figur 5 ist die Dichtung auf zwei Dichtungslagen 32 und 30 beschränkt, wobei die
30 Dichtungslage 32 auf die durchgehende Dichtungslage 30 aufgesetzt ist. Die Darstellung in Figur 5 zeigt ein einfaches Auflegen vor der Konsolidierung der Vliese. In Figur 5 ist eine mosaikartige Struktur nur in der Aufsicht (nicht gezeigt) zu erkennen.

35 In Figur 6 ist die Dichtung ebenfalls auf zwei Dichtungslagen 32 und 30 beschränkt. Die dargestellte Struktur kann durch Verpressen einer in Figur 5 dargestellten Dichtungsstruktur erreicht werden. Die dargestellte Struktur kann auch durch eine mosaikartige Zusammenlegung

der Lagen 30 und 32 auf einer Lage 30 entsprechend Figur 6 hergestellt werden.

Figur 7 stellt im Wesentlichen die in Fig. 6 dargestellte Dichtungsstruktur dar, die in einem Bereich mit einer Sicke 36 versehen ist, um eine höhere Elastizität zu erreichen.

5

In den Figuren 8 und 9 wird die unterschiedliche Topographie der erfindungsgemäßen Dichtung durch sektorale Pressungen mit örtlich unterschiedlichen Verpressungsdrücken erreicht (vgl. Anspruch 24).

10 Dabei bezeichnet das Bezugszeichen 38 in Figur 8 eine topografische Ausformung der Dichtung, um Bereiche mit unterschiedlicher Dichte und Elastizität zu erhalten.

In Figur 9 sind die Zonen höherer Elastizität 44, Zonen mittlerer Elastizität 42 und Zonen geringer Elastizität 40, durch eine topografische Ausformung der Dichtung angeordnet um in der
15 Dichtungsebene eine gestaffelte Dichtwirkung zu erzeugen.

In den Figuren 10 und 12 sind Kombinationen einer topografische Ausformung und einer mosaikartigen Aneinanderlegung von Dichtungsmaterialien dargestellt.

20 In Figur 11 ist eine Funktionslage mit einer Sicke und einer entsprechenden topografischen Ausformung sowie mit einer Kombination von Dichtungs- bzw. Vlieslagen dargestellt.

Figuren 13 bis 15 zeigen Schnittansichten der erfindungsgemäßen Dichtung mit unterschiedlichen Ausprägungen für Formpressungen.

25

Figur 13 zeigt eine Schnittansicht der erfindungsgemäßen Dichtung mit einer als Kammprofil ausgeprägten Formpressung. Die Dichtung weist eine Stirnfläche 62 auf, die dem abzudichtenden Hohlraum zugewandt ist. In einem der Stirnfläche 62 angrenzenden Bereich ist die Dichtung mit einem versetzten Kammprofil 50 versehen. Das versetzte Kammprofil 50 weist
30 Dichtungserhebungen 54 auf, die auf beiden Seiten der Dichtung gegeneinander versetzt sind. Der Übergang von der einer Reihe aufeinander folgender Vollsicken von Figur 12 zu einem versetzten Kammprofil 50 ist fließend, wobei das versetzte Kammprofil 50 Strukturen aufweisen kann, die kleiner sind als die Dicke der Dichtung. Die Linien 64 veranschaulichen den weiteren Verlauf der Dichtung, wenn angenommen wird, dass sie einen um die Achse 66 kreisförmigen Spalt bzw.
35 Hohlraum abdichtet. Die in Figur 13 gezeigte Dichtung weist weiterhin eine Stahlblechlage 31 auf.

Figur 14 zeigt eine Schnittansicht einer erfindungsgemäßen Dichtung mit einer als Kammprofil ausgeprägten Formpressung. Die Dichtung weist wie die Dichtung von Figur 13 eine Stirnfläche 62 auf die dem abzudichtenden Hohlraum zugewandt ist. In einem der Stirnfläche 62 angrenzenden Bereich ist die Dichtung mit einem Kammprofil versehen, das im Gegensatz zu der Dichtung von Figur 13 nicht versetzt ist. Das Kammprofil weist Dichtungserhebungen 54 auf, die auf beiden Seiten der Dichtung im Wesentlichen übereinander liegen. Wie in Figur 13 veranschaulichen die Linien 64 den weiteren Verlauf der Dichtung, wenn angenommen wird, dass sie einen um die Achse 66 kreisförmigen Spalt bzw. Hohlraum abdichtet.

- 5 Die Dichtung ist in Figur 14 ebenfalls mit aufgesetzten Vlieslagen 54 dargestellt, die die Dichtungseigenschaften der Dichtung angrenzend an das Kammprofil gezielt verändern können.

Die Dichtungen von Figur 13 und 14 können auch mit Vlieslagen versehen sein, die sich auch in den Bereich des Kammprofils erstrecken. Es ist ebenfalls möglich das Kammprofil in Art einer Stufenpyramide aus übereinander gelegten Vlieslagen aufzubauen. Dieser mehrlagige Aufbau kann mit einer Formpressung kombiniert werden, die in den Figuren 13 und 14 dargestellten Ausführungsformen von Kammprofilen aufweisen. Dabei ist die Dichtung in einem Bereich durch in Reihen hintereinander angeordneter Dichtflächen ausgeführt. Die Dichtflächen bilden dabei im Schnitt eine kammartige Struktur.

15
20

In Figur 15 ist eine Funktionslage durch eine Formpressung mit einer doppelten Dichtungslippe 58 versehen. Die Stirnfläche 62 ist dabei als eine doppelte Dichtungslippe 58 ausgeführt. Die Dichtungslippen 58 werden bei einem an der Fläche 62 anliegenden Überdruck gegen die (nicht gezeigten) abzudichtenden Flächen gedrückt, was deren Dichtwirkung verstärkt. Wie in Figuren 13 und 14 veranschaulichen die Linien 64 den weiteren Verlauf der Dichtung die einen, um eine Achse 66 kreisförmigen Spalt bzw. Hohlraum abdichtet.

25

Die erfindungsgemäße Dichtung kann in einer Ausführungsform auch eingelegte Elastomerteile, keramische Werkstoffe und metallische Werkstoffe aufweisen. Die Dichtungen können Sickenringe, aufgelegte oder eingelegte Blechringe, ungesickte Blechringe und gebördelte Einfassungen sowohl innen als auch außen aufweisen.

30

Figur 16 zeigt eine Aufsicht in 40-facher Vergrößerung (Lichtmikroskop) der HD-Variante (100% Dichte, d. h. $1,4 \text{ g/cm}^3$) der erfindungsgemäßen Materials gemäß Beispiel 3 mit der unten beschriebenen Zusammensetzung.

5

In Figur 17 wird eine Aufsicht in 40-facher Vergrößerung (Lichtmikroskop) der LD-Variante (65% Dichte, d. h. $0,9 \text{ g/cm}^3$) des Materials von Beispiel 3 gezeigt.

10

In Figur 18 werden Verformungskurven des erfindungsgemäßen Materials gemäß Beispiel 3 (erfindungsgemäß) am Beispiel der LD- und HD-Version mit verschiedenen Materialdichten, geprüft bei 250°C , gezeigt. Es wurden Normringe $55 \times 75 \text{ mm}$, Stegbreiten von $0,75 \text{ mm}$ bei 250°C getestet und die in Fig. 18 erhaltenen Kurven gezeigt. Die erfindungsgemäßen Materialien erfüllten dabei die Vorgaben hinsichtlich der Anpassungsfähigkeit und zeigen die Steuerbarkeit der Anpassungsfähigkeit über die Materialdichte.

15

In Figur 19 wird die Reduzierung der Leckagerate durch Dichteerniedrigung am Beispiel von Beispiel 3 (Erfindung) in der HD- und LD-Version gezeigt. Die erfindungsgemäßen Muster erfüllten das Leckagekriterium mit $\text{N}_2/1 \text{ bar}$ bei $R_{\text{max}} \cdot 12 \text{ } \mu\text{m}$. Beim Prüfling handelte sich wiederum um einen Normring mit $55 \times 75 \text{ mm}$, gesiekt.

20

Beispiele 1 bis 11 (erfindungsgemäß): alle Angaben in Gew.-%

Beispiel 1 Herstellung einer Faservliesmatte

25

75 % PEEK
10 % Carbonfasern
15 % Binder

Beispiel 2 Herstellung einer Faservliesmatte

30

75 % PEEK
20 % Carbonfasern
5 % Binder

Beispiel 3 Herstellung einer Faservliesmatte

75 % PEEK

5 20 % Polyaramid Faser

5 % Binder

Beispiel 4 Herstellung einer Faservliesmatte

10 75 % PEEK

10 % Carbonfasern

5 % Binder

5 % PTFE Additiv

15 **Beispiel 5 Herstellung einer Faservliesmatte**

75% PEEK

20% Polyaramid-Mikrofaser, d. h. Fasern mit einem Titer von unter 0,9 dtex

5% Binder

20

Beispiel 6 Herstellung einer Faservliesmatte

85 % PEEK

15 % Binder (Fibrid)

25 **Beispiel 7 Herstellung einer Faservliesmatte**

50 % PEEK

5 % Binder

45 % PTFE Additiv

30

Beispiel 8 Herstellung einer Faservliesmatte

60% PPS (oxidiert)

30% Carbonfasern

35 10% Binder

Beispiel 9 Herstellung einer Faservliesmatte

- 70% Polyamid 66 Fasern
5 15% Carbonfasern
15 % PVA Binder

Beispiel 10 Herstellung von einer Faservliesmatte

- 10 37,5% PEK
37,5% PEI } Gemisch

5% Binder
20% Polyaramid

15

In den obigen Beispielen 1 bis 10 wurden exemplarisch Flächenmassen von 100 g/m² eingestellt.

Beispiel 11 Herstellungsbeispiel für Flachdichtungswerkstoff (erfindungsgemäß)

- 20 Aus den Vliesen gemäß den obigen Beispielen 1 bis 10 wurden konsolidierte Faserverbundwerkstoffe erzeugt:
Einlagige Verpressung:
Verpressungstemperatur: 250 °C bis 400 °C
Verpressungszeit: 0,1 bis 15 min
25 Flächenpressung: 0,3 N/mm² bis 15 N/mm²
Resultierende Dicke: 86 -125µm
Dichte: 0,8 g/cm³ bzw. 1,45 g/cm³

Bezugszeichenliste:

	2	Grenzfläche zum Stahlsubstrat
5	4	Hochleistungsthermoplast
	6	Additive
	8	CARBON-Fasern
	10	Einbettungsmittel
	12	Poren
10	14	E-Glas Verstärkungsfasern
	16	Hochleistungsthermoplast
	18	Zone höherer Dichte
	20	Zone niedriger Dichte
	22, 24, 26	Zonen mit mittlerer Dichte
15	30	Dichtungslage hoher Dichte
	31	Stahlblechlage
	32	Dichtungslage niedriger Dichte
	34	Substratlage
	36	Sicke
20	38	Topografie
	40	Zone niedriger Elastizität
	42	Zonen mittlerer Elastizität
	44	Zonen höherer Elastizität
	50	Kammprofil (versetzt)
25	52	Flachdichtung
	54	Kammprofil
	56	Vlieslagen
	58	Dichtungslippe
	60	Dichtungsmaterial
30	62	Kante zum Dichtungsraum
	64	projizierte Kanten
	66	Symmetrieachse

Internationale Patentanmeldung

Titel:

Flachdichtungswerkstoff in Form einer verstärkten Verbundfolie (composite film)

Anmelder:

Frenzelit-Werke GmbH & Co. KG

Unser Zeichen:

91561 WO (BE/PE/BS)

Datum:

29.09.2004

Patentansprüche

- 5 1. Unter Anwendungsbedingungen von bis zu 330°C thermisch stabiler Hochleistungs-
Flachdichtungswerkstoff, in Form einer faserverstärkten und/oder binderverstärkten
Verbundfolie (composite film), mit einer Gesamtschichtdicke von 0,01 mm bis zu 3 mm,
herstellbar durch Verpressung von wenigstens einem oder von mehreren Faservliesen,
enthaltend die Komponenten:
- 10
- (a) mindestens eine erste Faser aus einem Thermoplasten, ausgewählt aus der
Gruppe, bestehend aus Polyetheretherketon (PEEK), Poly-p-
phenylensulfid (PPS), Polyetherimid (PEI), Polyetheramid (PEA), Polyamid
(PA), Polysulfon (PSU), Polyvinylethersulfon (PPSU), Polyethersulfon (PES),
15 Polyaryletherketon (PAEK), Polyetherketon (PEK), Polyoxymethylen (POM)
und Gemischen davon, als Schmelzfaser, in einem Gewichtsanteil von 30 bis
97 %, bezogen auf die gesamte Formulierung des Faservlieses,
- (b) gegebenenfalls mindesten eine zweite Verstärkungsfaser, ausgewählt aus der
Gruppe, bestehend aus Glasfasern, Aramidfasern, Carbonfasern,
20 Keramikfasern, oxidierten Polyphenylensulfid-(PPSO₂)-Fasern, Metallfasern,
Polyimidfasern, Polybenzimidazolfasern, Polybenzoxazolfasern und
Naturfasern und Gemischen davon, dessen Temperaturstabilität größer ist als
die der Schmelzfaser, mit einem Gewichtsanteil von 3 bis 67 %, bezogen auf
die gesamte Formulierung des Faservlieses, mit der Maßgabe, dass die mittlere
25 Faserlängenverteilung der Schmelzfaser kleiner ist als die der
Verstärkungsfaser,
- (c) bis zu 60 Gewichtsprozent, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, eines Binders,
bezogen auf die gesamte Formulierung des Faservlieses,
wobei die Komponenten (a), (b) und (c) 100 Gew.-% ergeben,
30 sowie
- (d) zusätzlich zu 100 Gew.-% der Komponenten (a), (b) und (c) gegebenenfalls 0,1
bis 80 Gew.-Teile von üblichen Additiven und Zuschlagsstoffen,

unter Druck und erhöhter Temperatur zu einer verstärkten Verbundfolie (composite film) mit einer Gesamtschichtdicke von 0,01 mm bis zu 3 mm.

- 5 2. Flachdichtungswerkstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verpressung bei einem Druck von 0,05 bis 15 N/mm² und einer Temperatur von bis zu 450 °C durchgeführt worden ist.
- 10 3. Flachdichtungswerkstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die einzelnen Faservliese bzw. Faservliesmatten ein Flächengewicht von 8 bis 400 g/m², insbesondere von 50 bis 100 g/m², aufweisen.
- 15 4. Flachdichtungswerkstoff gemäß einem der vorgehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Faserlängenverteilung der Schmelzfaser und der Verstärkungsfasern im Bereich von 0,1 mm bis 30 mm liegt.
- 20 5. Flachdichtungswerkstoff gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzfaser ausgewählt ist aus der Gruppe aus PPS, PEI, PEK und PEEK und deren Gemischen und aus der Gruppe der metallischen Schmelzfasern.
- 25 6. Flachdichtungswerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder (c) faserig und/oder folienartig und/oder fibrilartig ist und insbesondere eine Dispersion ist und Verbindungen enthält, die auf Polyacrylat, Polyvinylacetat, Ethylenvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyurethanen, Polyaramiden, (Co)Polyolefinen, Harzen aus der Gruppe aus Melaminharzen, Phenolharzen, Polyurethanharzen, oder Mischungen hiervon, basieren.
- 30 7. Flachdichtungswerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Faservliesmatten zusätzlich Additive (d) enthalten, ausgewählt aus Fasern, Fibrillen, Fibrillen, nanoskaligen Zusätzen im Größenbereich von 5 bis 300 nm, folienartigen Strukturen, Pulpe, metallischen oder keramischen Pulvern, oder anorganischen Mikrohohlkugeln mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 10 bis 300 µm und einer Druckfestigkeit von 3,5 bis 70 MPa und Mischungen hiervon, wobei fibrilartige Zusätze bevorzugt sind.

8. Flachdichtungswerkstoff gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Additive aus dem Stand der Technik bekannte tribologisch wirksame Zuschlagstoffe wie PTFE-Fasern oder -Pulver, Polyimidfasern, Polyaramidfasern oder -folien und/oder -fibrile, Kohlenstoffnanofasern oder Pulver im Flachdichtungswerkstoff enthalten sind.
9. Flachdichtungswerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Flachdichtungswerkstoff nach Verpressung bzw. Konsolidierung eine Dichte von $0,25 \text{ g/cm}^3$ bis 4 g/cm^3 , insbesondere $0,75 \text{ g/cm}^3$ bis $1,6 \text{ g/cm}^3$, aufweist.
10. Faserverbundwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzfaser, die Additive und die Verstärkungsfasern homogen verteilt in der Faservliesmatte vorliegen.
11. Faserverbundwerkstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass er eine gezielte Inhomogenität im Querschnitt aufweist.
12. Dichtung, insbesondere Zylinderkopfdichtung, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Flachdichtungswerkstoff gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11 besteht und gegebenenfalls auf mindestens ein flächiges Substrat, insbesondere ein metallisches Substrat, oder ein Gewebe oder Gestrick, oder Papier oder eine Platte, aufgebracht ist.
13. Dichtung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Flachdichtungswerkstoff zwischen zwei Substraten, insbesondere zwei Gewebesubstraten, eingebettet ist.
14. Dichtung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus einem Laminat aus mehreren auf Substraten aufgetragenen Flachdichtungswerkstoffen besteht.
15. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine örtlich unterschiedliche Dichte bzw. eine örtlich unterschiedliche topografische Oberfläche bzw. Dicke aufweist.
16. Dichtung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedliche Elastizität und Plastizität durch topografisch gestaltete Pressplatten oder partielle, sektorale Pressungen mit örtlich unterschiedlichen Verpressungsdrücken erreicht werden.

17. Dichtung gemäß Anspruch 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine örtlich unterschiedliche topografische Oberfläche aufweist, die über eine Materialauflage erzielt worden ist, die mit der Dichtung verklebt oder verschweißt ist, insbesondere mittels Lasertechnologie verschweißt ist.
- 5 18. Dichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedliche Elastizität und Plastizität durch unterschiedliche Faser- und oder Füllstoffgehalte innerhalb der Dichtflächen eingestellt worden ist.
- 10 19. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die unterschiedliche Elastizität und Plastizität sektoral über die Dichtfläche verteilt ist und durch mosaikartigen Zusammenbau von den Faservliesmatten unterschiedlicher Elastizität und Plastizität erreicht wird.
- 15 20. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der für die Dichtung eingesetzte Flachdichtungswerkstoff unterschiedliche Elastizität und Plastizität aufweist und die Dichtung sowohl Verbundwerkstoffe, eingelegte Elastomerteile, keramische Werkstoffe als auch metallische Werkstoffe wie Sickenringe, aufgelegte oder eingelegte Blechringe, ungesickte Blechringe, gebördelte Einfassungen oder
- 20 aufgeschweißte, aufgeklebte verstärkte Folien enthält.
21. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass in einem separaten Arbeitsgang durch Sprühen, Tiefdruck, Siebdruck Additive örtlich begrenzt auf die Faservliese aufgebracht worden sind.
- 25 22. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass in einem separaten Arbeitsgang durch Sprühen, Tiefdruck, Siebdruck Additive örtlich begrenzt auf die verstärkte Folie aufgebracht worden sind.
- 30 23. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass in einem separaten Arbeitsgang durch Sprühen, Tiefdruck, Siebdruck oder durch Lasertechnologie Additive örtlich begrenzt auf die Dichtung aufgebracht worden sind.
- 35 24. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Dichtung eine durch Formpressen erzeugte Dichtungsgeometrie aufweist.
25. Dichtung gemäß einem der Ansprüche 12 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass die

Dichtung ein Kammprofil zur Abdichtung aufweist.

- 5 26. Dichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 12 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass sie Sensoren oder Transponder enthält, die über den Pressvorgang eingearbeitet worden sind.

PCT/EP2004/052360

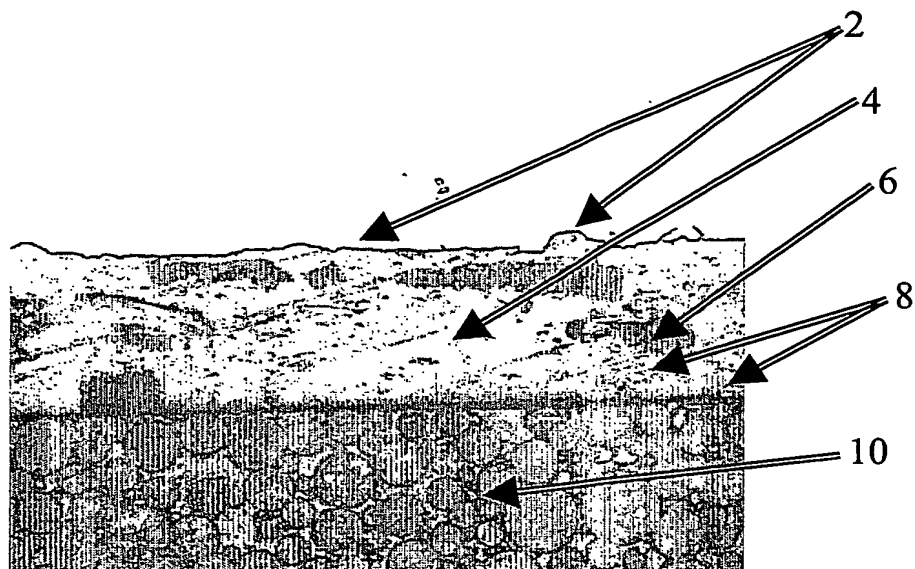


Fig. 1



Fig. 2

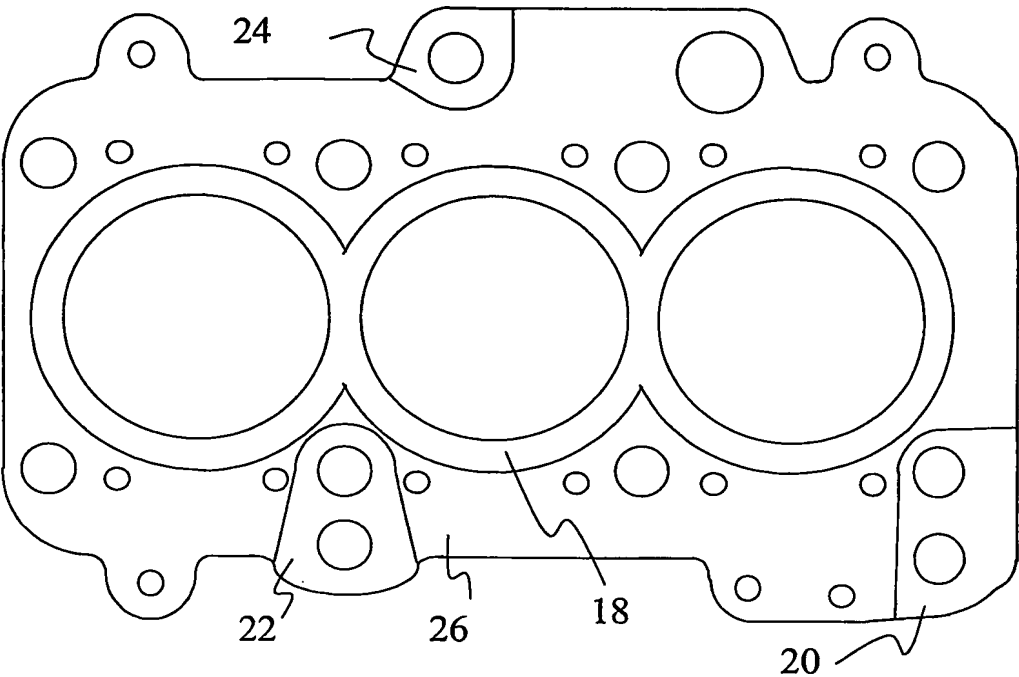


Fig. 3

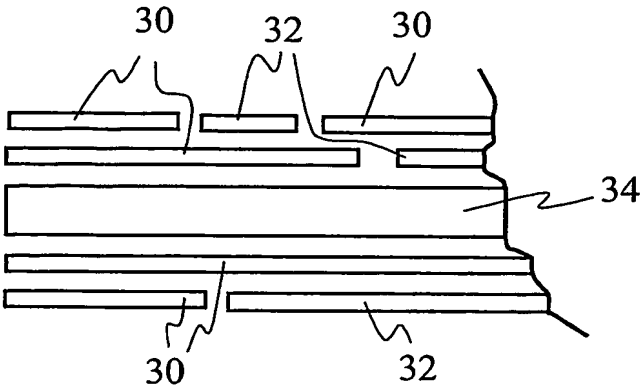


Fig. 4

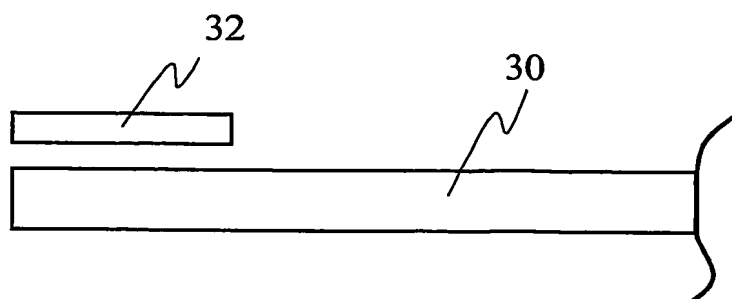


Fig. 5

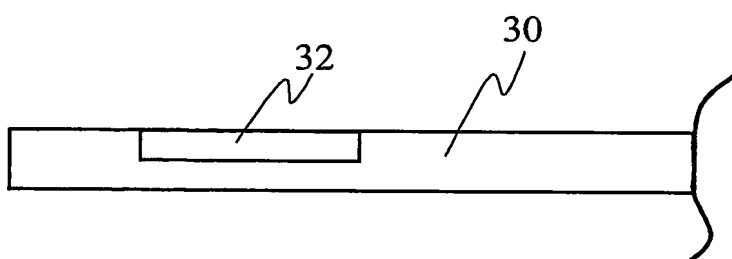


Fig. 6

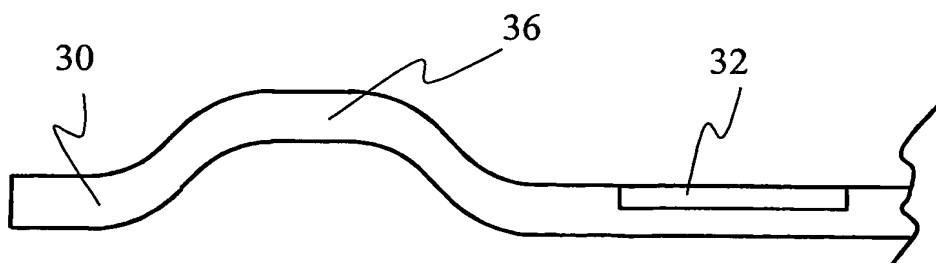


Fig. 7

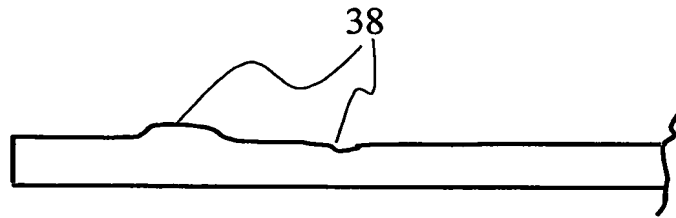


Fig. 8

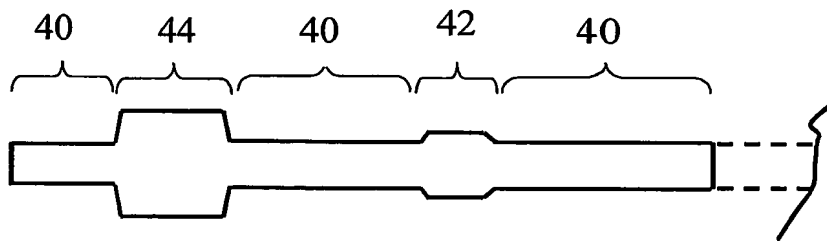


Fig. 9

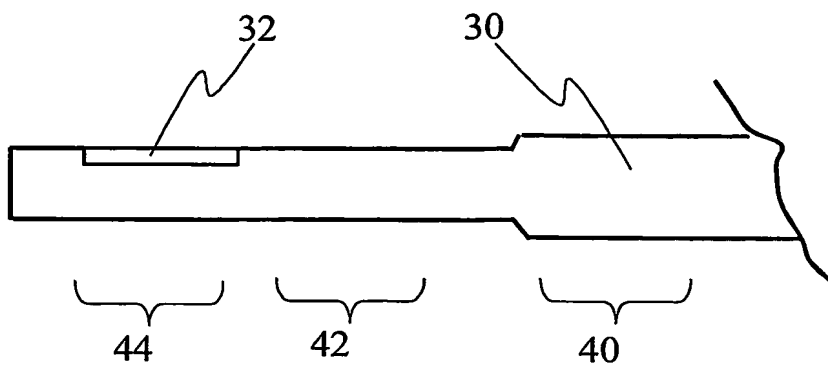


Fig. 10

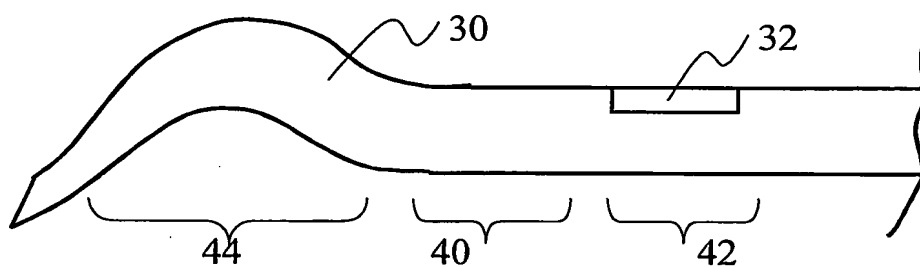


Fig. 11

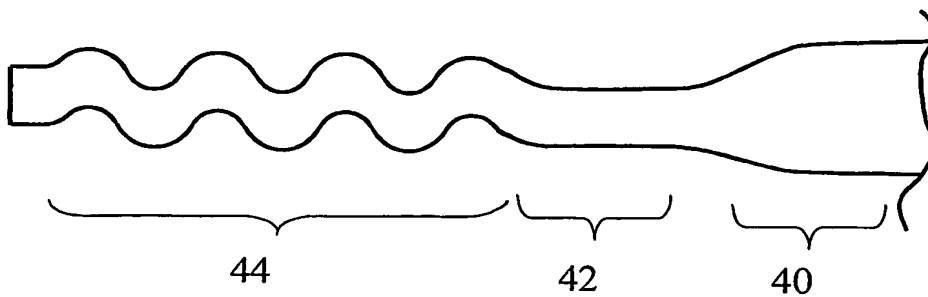


Fig. 12

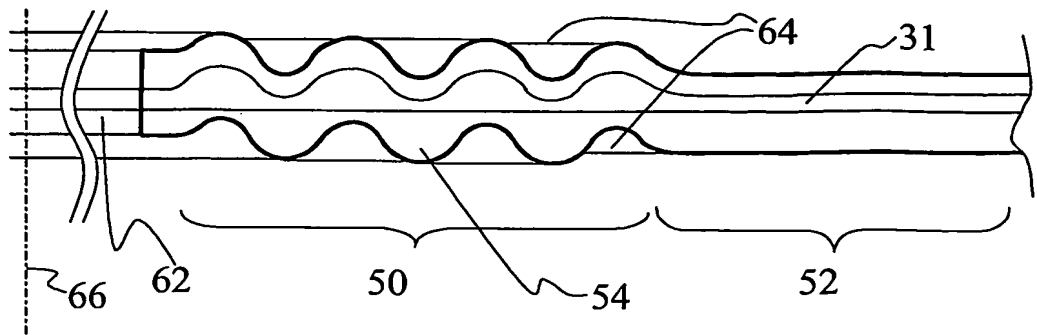


Fig. 13

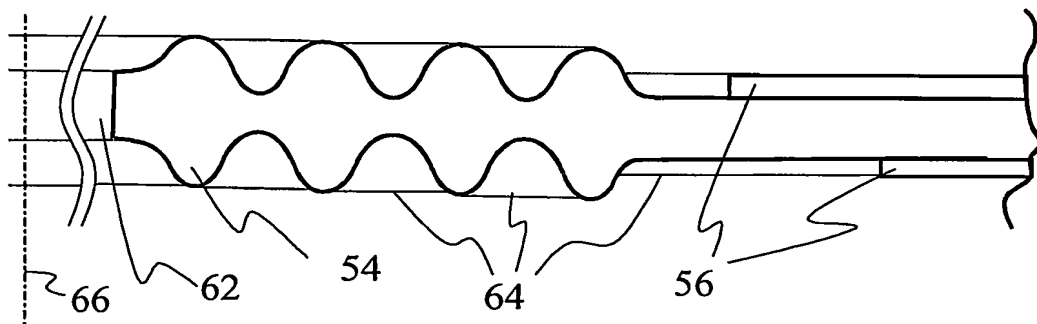


Fig. 14

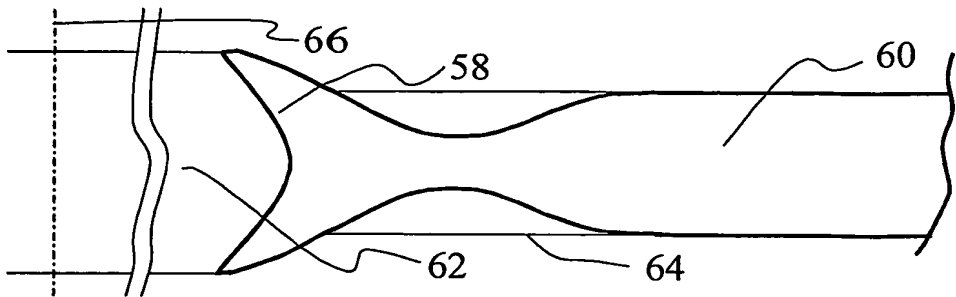


Fig. 15

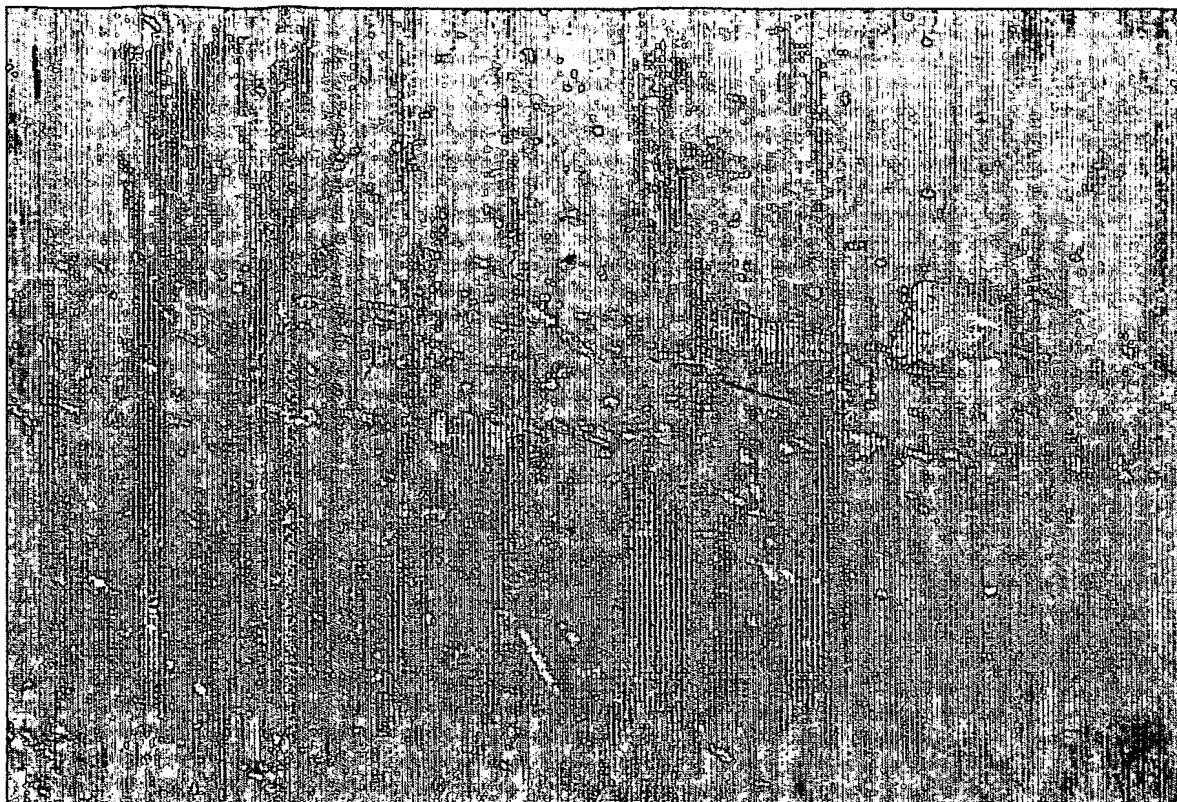


Fig. 16

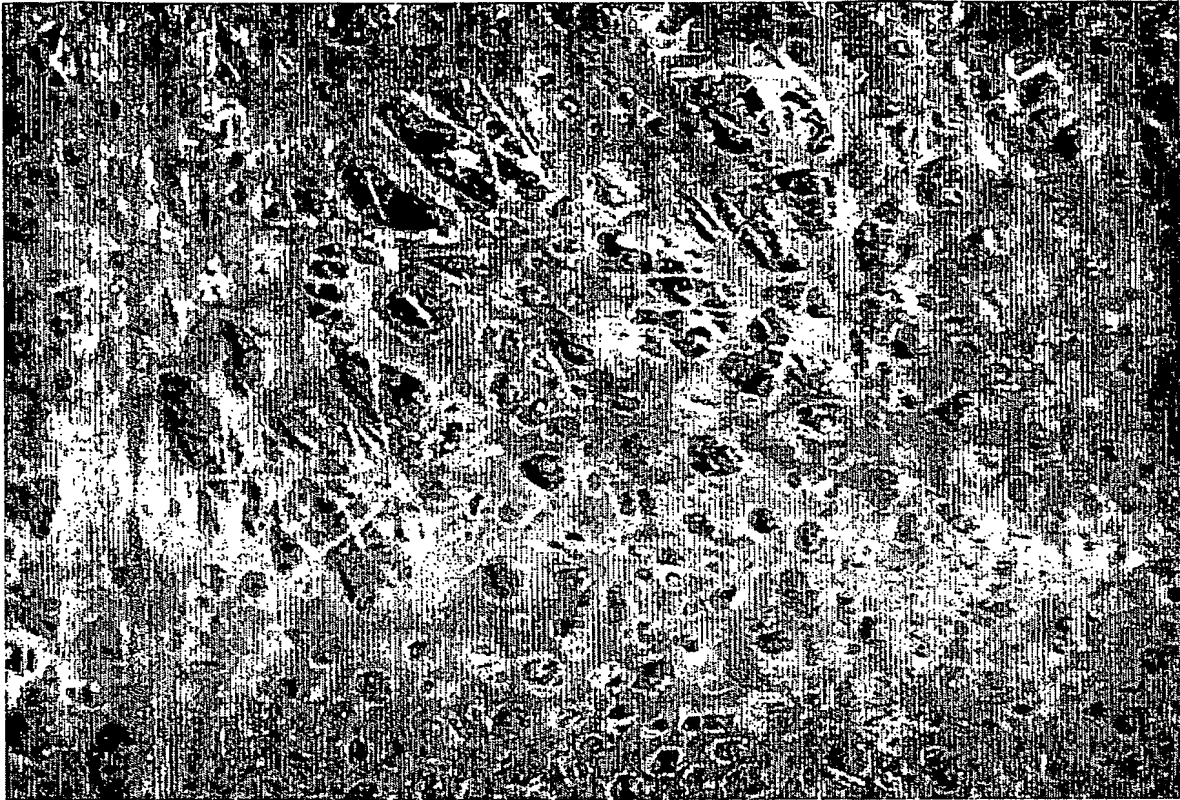


Fig. 17

37

Norirring 55x75 mm in Abhängigkeit der Materialdichte am Beispiel 3 (erfindungsgemäß) LD- und HD- Version

Verformungskurven bei 250°C, Stegbreite 0,85 mm

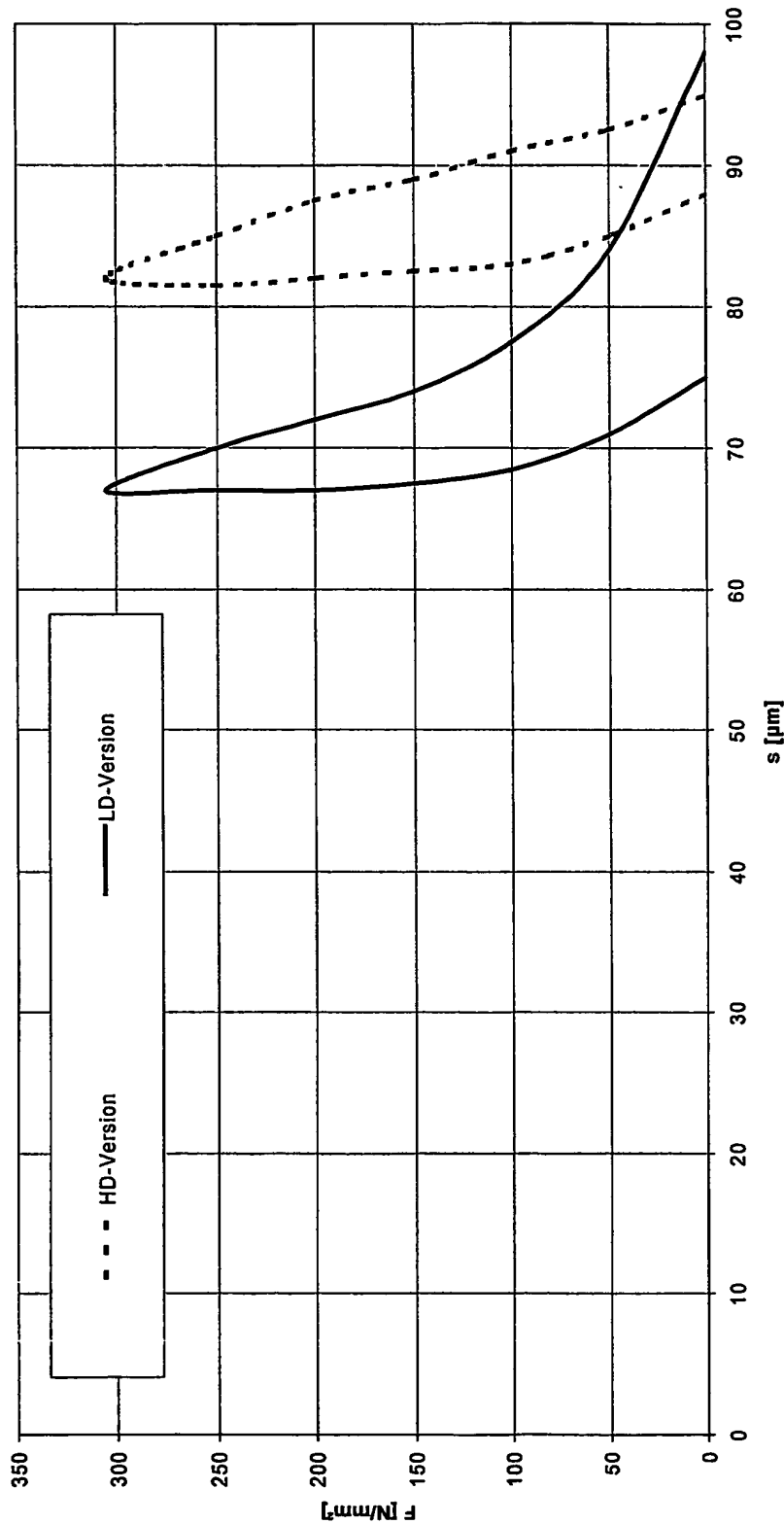


Fig. 18

Beeinflussung der Leckagerate durch Dichteveriation am Beispiel 3 (erfindungsgemäß) LD- und HD-Version

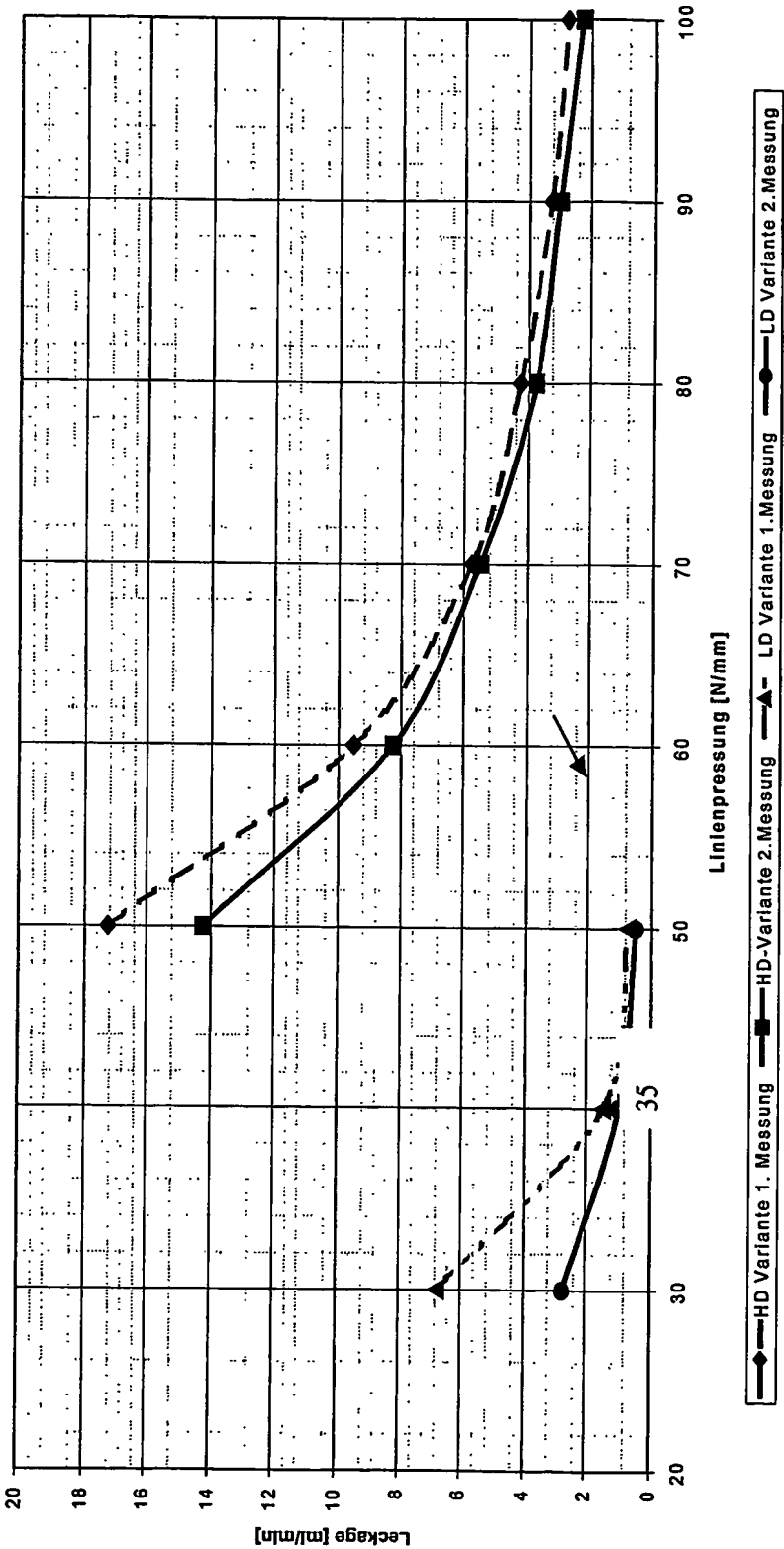


Fig. 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/052360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09K3/10 F16J15/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09K F16J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 41 410 A1 (STE-INGENIEURBUERO STECHER) 8 March 2001 (2001-03-08) cited in the application claims 1,4; example 1 -----	1-26
X	DE 32 32 255 A1 (GOETZE AG; FRENZELIT WERKE GMBH & CO KG) 8 March 1984 (1984-03-08) cited in the application page 10; claims -----	1-26
X	DE 101 14 554 A1 (QUADRANT PLASTIC COMPOSITES AG, LENZBURG) 26 September 2002 (2002-09-26) cited in the application claims -----	1-26
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2005

Date of mailing of the international search report

02/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 19 007 A1 (FA. CARL FREUDENBERG, 69469 WEINHEIM, DE; FA. CARL FREUDENBERG) 18 January 1996 (1996-01-18) cited in the application the whole document	1-26
A	DE 41 13 153 A1 (DU PONT DE NEMOURS INTERNATIONAL S.A., LE GRAND-SACONNEX, GENEVE, CH) 29 October 1992 (1992-10-29) claims	1, 12
A	DE 197 35 390 A1 (REINZ-DICHTUNGS-GMBH, 89233 NEU-ULM, DE) 25 February 1999 (1999-02-25) claim 10	1, 12
A	EP 0 774 343 B (PLASTIFOL GMBH & CO KG; LEAR CORPORATION GMBH & CO. KG) 26 February 2003 (2003-02-26) cited in the application paragraph '0028! claims 1-4	1
A	DE 41 16 800 A1 (BAYER AG, 5090 LEVERKUSEN, DE) 26 November 1992 (1992-11-26) cited in the application the whole document	1
A	DE 101 28 346 A1 (CARL FREUDENBERG KG) 6 March 2003 (2003-03-06) cited in the application claims	1, 12
A	EP 1 006 237 A (OJI PAPER CO., LTD; SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO. LTD) 7 June 2000 (2000-06-07) claims	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052360

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19941410	A1	08-03-2001	DE 29923778 U1 WO 0116240 A1 EP 1228153 A1 EP 1361261 A2	07-06-2001 08-03-2001 07-08-2002 12-11-2003
DE 3232255	A1	08-03-1984	DE 3370648 D1 EP 0104317 A1 ES 8501091 A1 JP 59058077 A US 4748075 A	07-05-1987 04-04-1984 01-02-1985 03-04-1984 31-05-1988
DE 10114554	A1	26-09-2002	WO 02077076 A1 EP 1373375 A1	03-10-2002 02-01-2004
DE 4419007	A1	18-01-1996	BR 9502609 A CN 1116286 A ,C FR 2720466 A1	02-01-1996 07-02-1996 01-12-1995
DE 4113153	A1	29-10-1992	EP 0581893 A1 JP 6507196 T WO 9218578 A1	09-02-1994 11-08-1994 29-10-1992
DE 19735390	A1	25-02-1999	WO 9909339 A2 DE 59808080 D1 EP 1002205 A2 US 6398224 B1	25-02-1999 28-05-2003 24-05-2000 04-06-2002
EP 0774343	B	21-05-1997	DE 29518036 U1 AT 233179 T DE 59610168 D1 EP 0774343 A1	20-03-1997 15-03-2003 03-04-2003 21-05-1997
DE 4116800	A1	26-11-1992	NONE	
DE 10128346	A1	06-03-2003	CA 2450697 A1 WO 02101267 A1 EP 1395767 A1 MX PA03011543 A US 2004239046 A1	19-12-2002 19-12-2002 10-03-2004 15-06-2004 02-12-2004
EP 1006237	A	07-06-2000	JP 2000141522 A EP 1006237 A1 TW 469315 B US 2003157858 A1 US 2002197466 A1	23-05-2000 07-06-2000 21-12-2001 21-08-2003 26-12-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09K3/10 F16J15/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09K F16J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 41 410 A1 (STE-INGENIEURBUERO STECHER) 8. März 2001 (2001-03-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4; Beispiel 1 -----	1-26
X	DE 32 32 255 A1 (GOETZE AG; FRENZELIT WERKE GMBH & CO KG) 8. März 1984 (1984-03-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 10; Ansprüche -----	1-26
X	DE 101 14 554 A1 (QUADRANT PLASTIC COMPOSITES AG, LENZBURG) 26. September 2002 (2002-09-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ----- -/--	1-26



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Puetz, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 19 007 A1 (FA. CARL FREUDENBERG, 69469 WEINHEIM, DE; FA. CARL FREUDENBERG) 18. Januar 1996 (1996-01-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-26
A	DE 41 13 153 A1 (DU PONT DE NEMOURS INTERNATIONAL S.A., LE GRAND-SACONNEX, GENÈVE/GENÈVE,) 29. Oktober 1992 (1992-10-29) Ansprüche	1,12
A	DE 197 35 390 A1 (REINZ-DICHTUNGS-GMBH, 89233 NEU-ULM, DE) 25. Februar 1999 (1999-02-25) Anspruch 10	1,12
A	EP 0 774 343 B (PLASTIFOL GMBH & CO KG; LEAR CORPORATION GMBH & CO. KG) 26. Februar 2003 (2003-02-26) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0028! Ansprüche 1-4	1
A	DE 41 16 800 A1 (BAYER AG, 5090 LEVERKUSEN, DE) 26. November 1992 (1992-11-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	DE 101 28 346 A1 (CARL FREUDENBERG KG) 6. März 2003 (2003-03-06) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1,12
A	EP 1 006 237 A (OJI PAPER CO., LTD; SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO. LTD) 7. Juni 2000 (2000-06-07) Ansprüche	1

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19941410	A1	08-03-2001	DE 29923778 U1 07-06-2001 WO 0116240 A1 08-03-2001 EP 1228153 A1 07-08-2002 EP 1361261 A2 12-11-2003
DE 3232255	A1	08-03-1984	DE 3370648 D1 07-05-1987 EP 0104317 A1 04-04-1984 ES 8501091 A1 01-02-1985 JP 59058077 A 03-04-1984 US 4748075 A 31-05-1988
DE 10114554	A1	26-09-2002	WO 02077076 A1 03-10-2002 EP 1373375 A1 02-01-2004
DE 4419007	A1	18-01-1996	BR 9502609 A 02-01-1996 CN 1116286 A ,C 07-02-1996 FR 2720466 A1 01-12-1995
DE 4113153	A1	29-10-1992	EP 0581893 A1 09-02-1994 JP 6507196 T 11-08-1994 WO 9218578 A1 29-10-1992
DE 19735390	A1	25-02-1999	WO 9909339 A2 25-02-1999 DE 59808080 D1 28-05-2003 EP 1002205 A2 24-05-2000 US 6398224 B1 04-06-2002
EP 0774343	B	21-05-1997	DE 29518036 U1 20-03-1997 AT 233179 T 15-03-2003 DE 59610168 D1 03-04-2003 EP 0774343 A1 21-05-1997
DE 4116800	A1	26-11-1992	KEINE
DE 10128346	A1	06-03-2003	CA 2450697 A1 19-12-2002 WO 02101267 A1 19-12-2002 EP 1395767 A1 10-03-2004 MX PA03011543 A 15-06-2004 US 2004239046 A1 02-12-2004
EP 1006237	A	07-06-2000	JP 2000141522 A 23-05-2000 EP 1006237 A1 07-06-2000 TW 469315 B 21-12-2001 US 2003157858 A1 21-08-2003 US 2002197466 A1 26-12-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.